

51

Int. Cl.:

C 08 g, 39/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b5, 39/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 694 198

Aktenzeichen: P 16 94 198.3 (F 53699)

Anmeldetag: 7. Oktober 1967

Offenlegungstag: 21. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Thermoplastische Formmassen aus Polyestern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,
6230 Frankfurt-Höchst

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Herwig, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 6230 Frankfurt-Höchst;
Brinkmann, Ludwig, Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt-Schwanheim;
Asmus, Klaus Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6238 Hofheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 11. 11. 1969

DT 1 694 198



1694198

FARBWERKE HOECHST AG.
vormals Meister Lucius & Brüning

Frankfurt (M)-Hoechst

Anlage I

zur Patentanmeldung: Fw

5.10.1967
Dr. MD/Em

5519

Thermoplastische Formmassen aus Polyestern

Es ist bekannt, thermoplastische Formmassen aus linearen gesättigten Polyestern aromatischer Dicarbonsäuren und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen zu Formkörpern zu verarbeiten. Formkörper, die aus nicht modifiziertem Polyäthylenterephthalat hergestellt worden sind, haben nur eine geringe Formstabilität. Erwärmt man sie nämlich, so schrumpfen sie, vor allem in der Nähe der Einfriertemperatur, erheblich und verändern dabei ihre Form in nicht kontrollierbarer Weise. Vorgeschlagen wurden Maßnahmen, Polyäthylenterephthalat so zu modifizieren, daß dimensionsstabile Formkörper erhalten werden. Aus der deutschen Patentschrift 1 182 820 ist bekannt, Polyester, insbesondere Polyäthylenterephthalat, mit Polypropylen oder Poly-4-methyl-penten-1 zu vermischen. Die aus diesen Formmassen hergestellten Formteile haben zwar eine verbesserte Formstabilität verglichen mit unmodifiziertem Polyäthylenterephthalat, jedoch zeigen auch sie noch einen Schrumpf, der vor allem bei Präzisionsformkörpern unerwünscht hoch ist.

109843/1705

BAD ORIGINAL

Es wurde nun gefunden, daß thermoplastische Massen, die aus einer Mischung aus

a) linearen gesättigten Polyestern aromatischer Dicarbonsäuren und gegebenenfalls kleinen Mengen aliphatischer Dicarbonsäuren mit gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen und

b) Copolymerisaten aus 4-Methylpenten-1 und 0,5 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 1,5 bis 4 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines geradkettigen 1-Olefins mit 12 bis 16 C-Atomen,

wobei die Copolymerisate in Mengen von 0,2 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung, zugesetzt werden,

bestehen, hervorragende Eigenschaften haben.

Die aus solchen Polymermischungen erfindungsgemäß erhaltenen Formteile zeigen auch bei höheren Temperaturen eine gute Formstabilität. Bei Temperaturen von 120 bis 140° liegen die Dimensionsänderungen der gespritzten Stücke auch nach mehreren Stunden unter 1%. Ferner besitzen die Spritzgußteile eine besonders glatte Oberfläche und einen guten Glanz.

Die Zumischung des Copolymerisats zur Polyester Masse kann in verschiedener Weise erfolgen. So kann man beispielsweise das Olefin-Copolymerisat in fein verteilter Form durch intensives Rühren in die Polyesterschmelze einarbeiten. Man kann aber auch Polyestergranulat oder Polyesterpulver möglichst gleichmäßig mit dem Copolymerisat vermischen, im Extruder aufschmelzen, unter Kühlung auspressen und granulieren.

Als linearer gesättigter Polyester aromatischer Dicarbonsäuren wird dabei vorzugsweise Polyäthylenglykoltterephthalat verwendet. Es können auch andere Polyester, beispielsweise Polycyclohexan-1,4-dimethylolterephthalat verwendet werden. Man kann auch modifizierte Polyäthylenglykoltterephthalate verwenden,

die neben T r phthalsäure noch andere aromatische oder auch aliphatische Dicarbonsäuren als Grundeinheiten, z.B. Naphthalindicarbonsäure-2,6 oder Adipinsäure enthalten. Ferner können modifizierte Polyäthylenglykolterephthalate eingesetzt werden, die neben Äthylenglykol noch andere aliphatische Diole, wie Neopentylglykol oder Butandiol-1,4, als alkoholische Komponenten enthalten.

Die Polyester sollen eine reduzierte spezifische Viskosität, gemessen in einer 1%igen Lösung in Phenol/Tetrachloräthan 60 : 40, zwischen 0,6 und 2, vorzugsweise zwischen 0,9 und 1,5, die Copolymerisate eine reduzierte spezifische Viskosität zwischen 2,5 und 7, vorzugsweise zwischen 3,0 und 6,0 haben (gemessen in Dekahydronaphthalin bei 135°C bei einer Konzentration von 0,1%).

Man kann auch von Polyestern mit niedrigerer reduzierter spezifischer Viskosität ausgehen und durch Nachkondensation während des Mischungsprozesses die gewünschte höhere Viskosität herbeiführen. Ferner kann man die Mischung durch Nachkondensation in fester Phase nach bekannten Verfahren auf die gewünschte höhere Viskosität bringen.

Ferner kann man den erfindungsgemäßen Formmassen unlösliche anorganische Stoffe wie Calciumcarbonat, Aluminiumsilikat oder Talkum zumischen. Solche Zusätze erhöhen bekanntlich die Kristallisationsgeschwindigkeit, wodurch sich z.B. die Spritzzyklen verkürzen lassen.

Die genannten guten Eigenschaften der Formkörper, besonders deren extrem geringer Schrumpf, erlauben nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung hochwertiger Werkstoffe wie z.B. Zahnräder, Kupplungsscheiben, Zapfenlager u.ä.

Überraschend ist, daß bei den so hergestellten Formmassen einerseits eine hohe Kerbschlagfestigkeit auftritt, andererseits

andere wertvolle Eigenschaften wie Härte und Abriebfestigkeit nicht in Mitleidenschaft gezogen werden.

Beispiel 1

2 kg Polyäthylenterephthalat mit $\eta_{\text{spez/c}} = 0,89$, gemessen an einer 1%igen Lösung in Phenol/Tetrachloräthan, wurden 1 Stunde bei 275°C unter Stickstoff gerührt. Dann wurden 20 g eines Mischpolymerisats aus 4-Methylpenten-1 und Tetradecen-1 (2 Gewichtsprozent, bezogen auf den Gesamtmonomergehalt) mit $\eta_{\text{spez/c}} = 6,8$ zugesetzt. Das Gemisch wurde $1/2$ Stunde bei 275°C und einem Druck von 0,1 Torr gerührt. Aus dem granulierten und getrockneten Material wurden Platten mit den Maßen $120 \times 80 \times 6$ mm gespritzt (Formtemperatur 140°C). Diese Platten wurden auf einer dünnen Talkumunterlage in einem Heisschrank 2 Stunden auf 140°C erhitzt. Dabei betrug der Schrumpf bei allen Platten in Längs- und Querrichtung weniger als 1%.

Beispiel 2

4 kg Polyäthylenterephthalat-Pulver mit $\eta_{\text{spez/c}} = 1,45$ wurden mit 90 g eines Mischpolymerisats aus 4-Methylpenten-1 und Hexadecen-1 (2,5 Gewichtsprozent, bezogen auf den Gesamtmonomergehalt) gemischt, in einem Extruder (Zylinderverweilzeit 1,5 Minuten; 36 Schneckendrehungen pro Minute) homogenisiert und anschließend granuliert. Weitere Verarbeitung und Prüfung wie in Beispiel 1. Auch hier betrug der Schrumpf der Platten weniger als 1%.

1694198

P a t e n t a n s p r u c h

Thermoplastische Formmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Mischung aus

- a) linearen gesättigten Polyestern aromatischer Dicarbonsäuren und gegebenenfalls kleinen Mengen aliphatischer Dicarbonsäuren mit gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen und
- b) Copolymerisaten aus 4-Methylpenten-1 und 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines geradketigen 1-Olefins mit 12 bis 16 C-Atomen,
wobei die Copolymerisate in Mengen von 0,2 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmischung, zugesetzt werden,
bestehen.